

Etude analytique d'un bain d'électrolyse - Dosage polarographique indirect de l'acide tartrique

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences

par

Jean-Louis BLANC

Ingénieur chimiste diplômé de l'Université de Genève

de

Carouge (Genève)

Thèse N° 1273

Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1957

Etude analytique d'un bain d'électrolyse - Dosage polarographique indirect de l'acide tartrique

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences

par

Jean-Louis BLANC

Ingenieur chimiste diplômé de l'Université de Genève

de

Carouge (Genève)

Thèse N° 1273



Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1957

*La faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur
Denys Monnier, autorise l'impression de la présente thèse, sans ex-
primer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.*

Genève, le 10 juillet 1957.

Le doyen :

Fernand CHODAT

Thèse N° 1273

*Que Messieurs les Professeurs Paul-E. Wenger et Denys Monnier
veuillent bien trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance pour
la bienveillance avec laquelle ils m'ont toujours accueilli, les con-
seils et les encouragements qu'ils m'ont si souvent prodigués.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546408_0036

But du présent travail

Dans le présent travail, nous passons en revue les diverses méthodes courantes d'analyse des bains de cuivrage. Nous en montrons les imperfections et proposons quelques modifications.

Dans une seconde partie, nous décrivons une nouvelle méthode de dosage des tartrates dans les mêmes bains, celles utilisées actuellement manquant de précision et de reproductibilité.

Avant de passer en revue les différents éléments qui constituent ces solutions, il est nécessaire de définir quelques termes que nous utiliserons fréquemment et qui, s'ils sont bien connus de ceux qui s'occupent de galvanoplastie, sont moins familiers aux chimistes analystes.

Le terme de bain désigne d'une façon générale toute solution dans laquelle on plonge des pièces destinées à recevoir une couche métallique. Dans ce travail le terme de bain désigne toujours une solution de composition initiale suivante:

CuCN	M/3
NaCN	1 M env.
Na ₂ CO ₃	0,1 M
Sel de Seignette	0,1 M

Cette formule n'est pas la seule existante pour ce genre de bain. En ce qui concerne les concentrations, elles peuvent doubler ou tripler suivant les auteurs, (1,2,3) mais toutes nos recherches ont été effectuées avec la formule précitée.

Le cuivre est maintenu en solution sous forme de complexe. Nous verrons (chap. I p 12) la formule qu'il convient de lui accorder.

Cyanure libre

Nous désignons par "cyanure libre" le cyanure non complexé avec le cuivre. Il se titre avec du nitrate d'argent en présence de iodure de potassium. La teneur en cyanure libre est exprimée en grammes par litre de NaCN.

Cyanure total

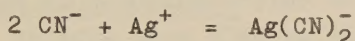
Ce terme désigne la quantité totale de cyanure en solution soit: le cyanure libre, le cyanure combiné au cuivre sous forme de CuCN et le NaCN compris dans le complexe. Le cyanure total est exprimé en grammes par litre de NaCN.

I

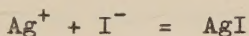
Cyanure libre

Le dosage du cyanure libre ne présente pas de difficultés. Nous avons utilisé la méthode préconisée dans les traités de galvanoplastie sans lui apporter de modifications.

Principe: On dose le cyanure de sodium avec le nitrate d'argent suivant la réaction habituelle: (4)



Au point d'équivalence, AgNO_3 réagit avec le iodure de potassium ajouté comme indicateur.



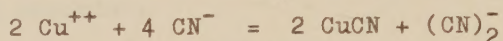
Précision et ions gênants: La précision de cette méthode est bonne. Les teneurs en cyanure libre sont de 3 à 10 gr/l., ce qui sur la prise de 10 ml utilisée nécessite 3 à 10 ml de AgNO_3 M/10. Les écarts entre diverses mesures d'une même solution ne dépasse pas 3 à 5 % des quantités dosées. La principale cause d'erreur provient de l'indicateur. Celle due à l'estimation de la fin de réaction (apparition du précipité) peut donner des écarts de 0,1 à 0,2 ml. sur la quantité d'argent utilisée. Les dosages se font avec une burette normale de 50ml.

Les sulfures peuvent gêner en réagissant avec le nitrate d'argent, ce qui donne des résultats trop élevés.

Dans les bains que nous étudions cet anion est précipité par le cuivre et n'existe donc pas en solution.

Autres méthodes Nous avons essayé de mettre au point une méthode de dosage potentiométrique.

Weiner (5) a étudié cette question. Il a essayé de doser le cyanure avec une solution de CuSO_4 suivant la réaction:



Il est arrivé à la conclusion que le dosage du cyanure libre ou total dans un bain n'est pas possible si on utilise comme électrode indicatrice une électrode de cuivre, car les sauts de potentiel ne sont pas assez marqués. Il obtient par contre des résultats plus satisfaisants en titrant des cyanures avec une solution de nitrate mercurique, mais la solution doit être exempte d'alcalis et de carbonates. Cette méthode ne peut donc pas convenir pour les bains de cuivre auxquels il faut toujours ajouter une certaine quantité de NaOH pour ajuster le pH. Les carbonates gênent moins puisqu'il est possible de les éliminer facilement par addition de BaCl_2 .

Nous proposons deux méthodes:

a) Dosage avec le nitrate d'argent

Electrode indicatrice: lame d'argent.

Electrode de référence: Electrode au calomel KCl M/100

Le dosage d'une solution de NaCN est très facile dans ces conditions et l'on obtient deux paliers bien marqués (fig. 1)

Ce dosage n'est malheureusement pas applicable à une solution qui contient, en plus de NaCN des complexes cyanés du cuivre car les constantes de stabilité sont telles qu'on n'observe plus de sauts de potentiel.

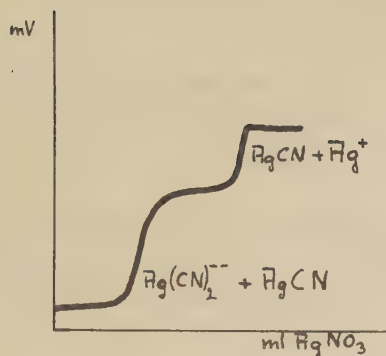


Fig. 1

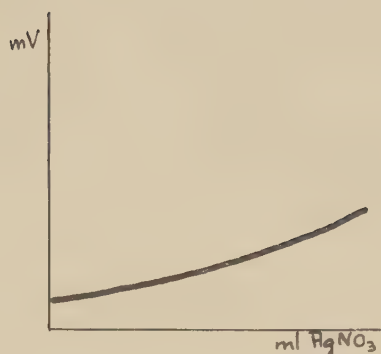


Fig. 2

b) Méthode potentiométrique utilisant une électrode de fer et une solution de CuSO_4

Nous avons mentionné plus haut le travail de Weiner. Il utilise pour ses essais de dosages avec le sulfate de cuivre une électrode de cuivre. Nous avons essayé diverses électrodes pour ce même dosage. L'électrode de fer nous a donné de bons résultats. Nous avons mentionné que lorsqu'on titre une solution de cyanure avec une solution de CuSO_4 on a la réaction :



En présence d'un milieu suffisamment alcalin pour éviter le départ de HCN , l'électrode de fer permet parfaitement de doser une solution de cyanure alcalin et donne un saut de potentiel bien défini.

Ce mode de dosage possède, sur la méthode potentiométrique avec électrode d'argent l'avantage d'être applicable aux solutions qui contiennent des complexes cyanés du cuivre. Les essais effectués sur des bains de cuivre ont montré en effet que les résultats obtenus en potentiométrie avec une élec-

trode de fer donne une précision qui est du même ordre de grandeur que celle de la méthode volumétrique avec AgNO_3 .

Mode opératoire.

On place dans la cellule de dosage une prise du bain à analyser et y ajoute 1 gr. de Na_2CO_3 anhydre pour maintenir la solution en milieu alcalin.

Les électrodes utilisées sont :

Electrode indicatrice: Fer très pur (Pureté spectrographique)

Electrode de référence: Electrode au calomel avec KCl M/100.

On titre avec une solution de CuSO_4 M/10.

Résultats et précision

Pour établir les courbes d'étalonnage nous avons pris des quantités variables de NaCN N/10 (fig.3)

A	10 ml de NaCN ont nécessité	3,0 ml de CuSO_4 M/10
B	15 " "	4,4 "
C	20 " "	6,2 "

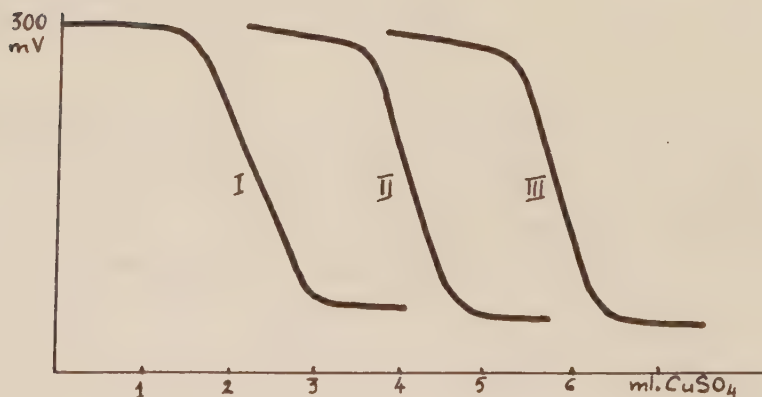


Fig. 3

Nous avons procédé à l'analyse de deux bains pour lesquels nous avons déterminé par la méthode volumétrique la teneur en cyanure libre qui était respectivement de 3,9 et 6,5 gr/l. La figure 4 représente trois courbes de dosage qui sont :

- I Dosage de 10 ml d'une solution N/10 de NaCN
- II Dosage de 10 ml de bain A
- III Dosage de 10 ml de bain B

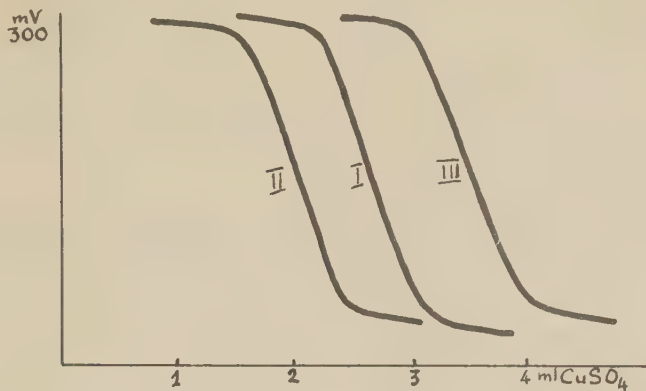


Fig. 4

Nous avons calculé la teneur en cyanure libre des deux bains en comparant le nombre de ml de CuSO_4 utilisé pour leur dosage avec celui nécessaire au titrage de 10 ml de NaCN N/10.

Solution analysée	ml CuSO_4 M/10 ⁴			Teneur gr/l. de NaCN		
NaCN N/10	2,9			4,9		
Bain A	2,2	2,4	2,5	3,8	4,0	4,1
Bain B	3,8	3,7	3,8	6,4	6,3	6,5

Tableau I

Le tableau II nous permet de comparer les valeurs obtenues avec AgNO_3 et celles que donne le dosage avec CuSO_4 .

	Dosage avec AgNO_3	Dosage pot. avec CuSO_4
Bain A	3,8	3,8
	3,9	4,0
	3,7	4,2
Bain B	6,5	6,3
	6,7	6,4
	6,5	6,5

Les valeurs données dans ce tableau sont des gr/l. de NaCN

Tableau II

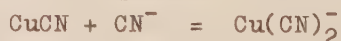
Il semble donc bien que la méthode potentiométrique de dosage avec le sulfate de cuivre donne d'aussi bons résultats que le dosage avec AgNO_3 .

Constitution des complexes:

La recherche de la forme des complexes du cuivre dans les bains a fait l'objet d'un nombre de communications considérables. (12, 13, 14). Les différents auteurs ont des points de vue différents, mais bon nombre d'entre eux admettent la formule $\text{Cu}(\text{CN})_3\text{Na}_2$. Sans vouloir aucunement préjuger de ce qui se passe au moment de l'électrolyse, nous avons fait quelques essais pour voir ce que représente, au moment de l'analyse, le terme empirique de cyanure libre.

Les dosages dont il est question pour ces essais ont été effectués par les méthodes décrites aux chapitres 2 et 4.

1) A une solution 1 M de NaCN on ajoute du CuCN solide en net excès par rapport à l'équation :



On chauffe vers 50° puis filtre et ajoute à la solution de la soude pour amener le pH à 12 qui est le pH normal des bains.

En quelques minutes la solution se trouble et un précipité bleu apparaît. Après l'avoir séparé par filtration sur papier sec nous avons dosé dans la solution le cyanure total et le cuivre.

Si nous exprimons les quantités trouvées en iongrammes de CN et de Cu nous pourrions établir le rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{CN}}$ qui , dans le cas présent, se situe au voisinage de $\frac{1}{2,5}$. A aucun moment on ne décèle dans les solutions de cyanure libre, ce qui montre bien que dans les conditions particulières de notre dissolution (Excès de CuCN solide) il existe probablement une certaine quantité de cuivre complexé sous forme $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.

Si on laisse reposer la solution pendant deux heures et qu'on filtre le précipité, le dosage du cuivre et du cyanure total montre que le rapport $\frac{\text{Cu}}{\text{CN}}$ tend vers $\frac{1}{3}$. Notons encore que plus le milieu est alcalin, plus la solution obtenue en dissolvant CuCN dans NaCN se trouble rapidement, ce qui correspond à un déplacement vers la droite de l'équilibre :



2) La deuxième expérience consiste à préparer un bain ordinaire avec des produits très purs pesés exactement, et à doser les différents éléments. Nous avons préparé 100 ml de solution avec les quantités suivantes de produits :

CuCN = 3 gr soit 21,2 gr/l de Cu métal.

NaCN = 5 gr Le pH est ajusté à 12 avec NaOH

L'analyse effectuée selon les méthodes décrites aux chapitres 2 et 4 nous a donné :

Cu total = 21 gr/l.

Cyanure libre = 16 gr/l.

Le cyanure complexé est donc de $50 - 16 = 34$ gr/l. et les ions CN retenus par le cuivre sont de 1,01 iongramme par litre. Nous obtenons donc le rapport :

$$\frac{\text{Cu}}{\text{CN}} = \frac{0,33 \text{ M}}{1,01 \text{ M}} = \frac{1}{3,06}$$

Nous avons également analysé des bains qui avaient fonctionné et avons eu la curiosité de doser, par les méthodes décrites aux chapitres 1 et 2 le cyanure libre et le cyanure total. Prenons par exemple un bain dont l'analyse donne:

Cuivre métal 21 gr/l.

Cyanure total 53 gr/l. exprimé en NaCN

Cyanure libre 4 gr/l. " "

Le cyanure complexé est donc de 49 gr/l.

Exprimées en iongrammes les concentrations sont:

Cu = 0,33 M

CN = 1,0 M

Le rapport des concentrations est donc: $\frac{\text{Cu}}{\text{CN}} = \frac{1}{3}$

Aux erreurs d'expériences près, les analyses ont toujours donné des valeurs qui se situent autour de $1/3$

Nous pouvons donc admettre que le cyanure dit "libre" que nous dosons avec le nitrate d'argent en présence de iodure de potassium représente les ions CN^- contenus dans la solution sans être inclus dans le complexe $\text{Cu}(\text{CN})_3^{--}$.

II

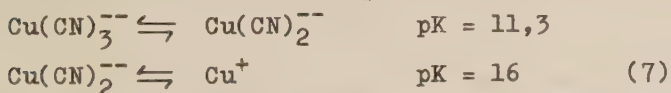
Cyanure total

Le cyanure total ne se dose pas directement dans les bains. Tous les groupes CN^- doivent être préalablement séparés du reste de la solution. On doit pour cela détruire les complexes du cuivre.

Principe de la méthode:

La méthode consiste à distiller une prise du bain en milieu acide et à recueillir le HCN libéré dans une solution de NaOH 10% où il est dosé avec AgNO_3 (cf. chap. I). Cette méthode a été décrite par Milbauer (6) qui se proposait de séparer les anions cyanures, cyanates, sulfures et carbonates et de les doser. L'auteur utilise pour la distillation un appareil semblable au Dewarda habituel.

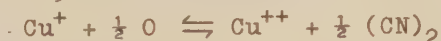
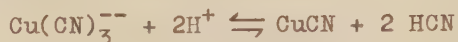
Nous avons cherché à appliquer cette méthode au dosage du cyanure total dans les bains. Les résultats ont été excessivement décevants. Les valeurs obtenues ne sont pas reproductibles, et il apparaît nettement qu'une importante partie des cyanures contenus dans le bain ne distille pas. Ceci provient de la stabilité des complexes du cuivre monovalent dont les constantes d'équilibre sont:



L'auteur de cette méthode utilise du KHSO_4 qui lui permet de distiller l'acide cyanhydrique sans distiller simultanément

l'acide sulfhydrique qu'il retient sous forme de CdS . Comme nos bains ne contiennent pas de sulfures nous pouvons distiller avec un acide beaucoup plus fort. Nous pouvons procéder de deux manières.

1) Détruire les complexes cyanés du cuivre monovalent avec H_2SO_4 25% et quelques gouttes de HNO_3 concentré qui oxyde le cuivre monovalent en cuivre bivalent.



2) Détruire les mêmes complexes en distillant l'acide cyanhydrique avec HCl qui solubilisera simultanément le cuivre monovalent en le complexant sous forme de chlorure cuivreux.



Cette seconde méthode a été préconisée par Petrocelli (8). Le mode opératoire pour les deux méthodes est le même, à l'exception de la nature de l'acide utilisé. On obtient des résultats identiques.

Mode opératoire.

Dans un ballon à distiller incliné et relié à un réfrigérant droit, on introduit environ 50 ml de H_2SO_4 25% (ou de HCl 1:1). Le ballon est muni d'une ampoule à robinet. On chauffe jusqu'à ce que l'eau commence à distiller de façon à chasser l'air du ballon puis immerge l'extrémité du réfrigérant dans un bœcher de 250 ml contenant 50 ml de $NaOH$ 10 %. Dans l'ampoule à robinet on introduit 5 à 10 ml de bain à analyser exactement mesuré puis dilué à 50 ml avec de l'eau. Cette solution est écoulee goutte à goutte dans le ballon . On prend soin de régler le débit de l'ampoule à robinet et le chauffage de façon à ne pas avoir de dégagement

de bulles dans la solution de soude. On est ainsi assuré de ne pas perdre de HCN.

Quand le contenu de l'ampoule à robinet est écoulé, on la rince avec de l'eau distillée et continue la distillation pendant 5 minutes.

Le cyanure contenu dans la solution de NaOH est titré avec une solution N/10 de nitrate d'argent en présence de iodure de potassium suivant la méthode habituelle .

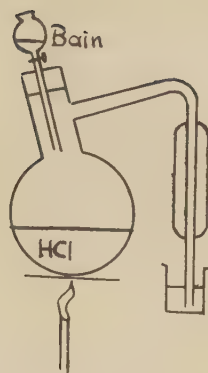


Figure 5

Ions gênants

Les sulfures pourraient gêner. Nous avons vu au chapitre du cyanure libre qu'ils formaient avec le cuivre un précipité de Cu_2S . Comme les solutions utilisées pour l'analyse sont toujours filtrées, les quantités de sulfures qui peuvent être présentes sont tout à fait insignifiantes.

Précision

La méthode est précise. Des essais effectués sur des solutions de cyanure de sodium et des bains préparés très exactement ont donné entière satisfaction.

Nous donnerons à titre d'exemple l'essai suivant:

200 mg. de NaCN dissous dans l'eau et titrés directement avec AgNO_3 ont nécessité pour leur dosage 19,6 ml de solution.

200 mg. du même cyanure dosés après distillation ont nécessité 19,8 ml de AgNO_3 N/10.

Cette distillation en l'absence de cuivre nous a permis de nous assurer que le cyanure ne s'oxydait ni ne s'hydrolysait au cours de la distillation.

La distillation effectuée sur une prise de bain pré-

paré avec des produits très purs nous a donné:

Pesé:

$\text{CuCN} = 30 \text{ gr/l.}$

$\text{NaCN} = 45 \text{ gr/l.}$

Valeur théorique du cyanure total: $61,5 \text{ gr/l. de NaCN}$

Cyanure total dosé par distillation: $60,5 - 62,5 \text{ gr/l.}$

III

Les carbonates

L'analyse des carbonates dans les bains s'effectue suivant la méthode classique utilisée pour les bains de galvanoplastie. (9)

On précipite les carbonates avec une solution saturée de nitrate de baryum. Le carbonate de baryum qui précipite est filtré, puis dissous dans une quantité connue de HCl N/10. On titre à recul le HCl qui n'a pas réagi avec NaOH N/10. Indicateur, rouge de méthyle.

La méthode est bonne. Les résultats obtenus sur des bains préparés avec des produits puriss ont donné des résultats très concluants.

Pour un bain préparé selon la formule:

CuCN 30 gr/l. NaCN 38 gr/l. Na_2CO_3 10,6 gr/l.

nous avons obtenu sur six prises de 10ml. (Quantité de HCl utilisée = 40ml.)

ml NaOH N/10	19,5	20,0	19,3	20,5	19,5	19,8
Na_2CO_3 gr/l.	10,9	10,6	11,0	10,3	10,9	10,7
Erreur %	+3	0	+4	-3	+3	+1

Tableau III

Ions gênants

On ne rencontre pas dans les bains de cuivre des anions qui puissent perturber la réaction. Les sulfates qui se trouvent parfois dans certains bains en petites quantités précipitent avec le carbonate de barium, mais ne sont pas dissous par HCl N/10.

IV

Le cuivre

Le dosage du cuivre s'opère par iodométrie après oxydation par HNO_3 .

Nous avons préféré ce dosage à l'électrolyse. La présence, dans la solution, d'une certaine quantité d'ions alcalins nuit à la qualité du dépôt. Le cuivre déposé est généralement brun et pulvérulent. La méthode iodométrique utilisée dans de bonnes conditions donne d'excellents résultats.

Mode opératoire

Dans un erlenmeyer de 500 ml on prélève 5 ml de bain qu'on dilue dans 25 ml d'eau et 10ml. de H_2SO_4 concentré. Cette solution est portée à ébullition puis oxydée avec quelques gouttes de HNO_3 . On passe en milieu alcalin avec de l'ammoniaque et porte la solution à ébullition pour en chasser l'excès. La solution est alors acidifiée avec quelques ml de CH_3COOH concentré et refroidie à la température ambiante. Le cuivre bivalent est réduit par adjonction de 25 ml de KI à 10 %. On titre avec une solution de thio-sulfate N/10 le iode libéré par la réaction :



La reproductibilité de cette méthode est excellente. Les écarts obtenus entre plusieurs dosages d'une même solution ne varient pas de plus de 2% des quantités dosées

Ions gênants

Parmi les cations susceptibles de se trouver dans un bain, le fer peut fausser le dosage en réagissant avec le iodure. L'ennui n'est cependant pas très grand. En filtrant la solution après neutralisation de l'acide sulfurique par l'ammoniaque, on peut aisément séparer le fer comme hydroxyde.

Précision

Nous donnons, à titre d'exemple de la précision obtenue, cinq dosages de solutions préparées avec grand soin et analysées sitôt après sur une prise de 10 ml

CuCN pesé gr/l.	CuCN dosé gr/l.	Na ₂ S ₂ O ₃ ml.
29,5	30,0	34,7
29,5	29,0	32,5
29,5	29,5	33,1
29,5	29,0	32,5
29,5	29,5	33,1

Tableau IV

Deuxième partie

DOSAGE DE L'ACIDE TARTRIQUE

Nous avons mentionné dans les pages qui précèdent les méthodes appliquées à différents constituants du bain et la façon la plus rationnelle de les utiliser. Il est un composé que nous n'avons pas encore examiné et pour lequel les méthodes connues et décrites dans la littérature donnent des résultats des plus fantaisistes. Il s'agit du sel de Seignette qu'on ajoute aux bains pour améliorer la dissolution anodique. Quand un bain travaille un certain temps il est utile d'en connaître la teneur en tartrates pour assurer la marche normale. La méthode préconisée à l'heure actuelle est celle de Stoddard (15) dont voici le principe.

On oxyde les tartrates avec du permanganate de potassium, après avoir précipité les cyanures dans des conditions déterminées, avec du nitrate d'argent pour éliminer le cuivre.

Les résultats sont très variables. Pour un même bain il n'est pas rare d'obtenir des valeurs qui varient du simple au triple.

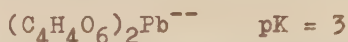
Nous avons donc recherché une méthode qui nous permette d'obtenir des valeurs, sinon rigoureusement exactes, du moins reproductibles et comparables.

Après avoir examiné diverses possibilités de dosage de l'acide tartrique par les méthodes physico-chimiques (10 11) nous avons étudié un dosage ampérométrique et un dosage

polarographique des tartrates basé sur la précipitation du tartrate de plomb.

Avant d'entreprendre cette étude, il est utile de souligner les points suivants:

1) En présence d'un excès d'acide tartrique le plomb forme un complexe de formule:



Le plomb complexé avec le sel de Seignette donne un saut très net au polarographe. Le polarogramme obtenu dans ces conditions diffère de celui que donne le plomb en présence de nitrate de potassium par exemple. Les potentiels $E_{\frac{1}{2}}$ sont de -0,4 V en présence de nitrate de potassium 0,1 N et de -0,5 V en présence de tartrate de potassium. La hauteur du saut, pour une même concentration en plomb et dans les mêmes conditions d'appareillage, n'est, en présence de tartrate, que les 3/5 de ce qu'elle vaut en présence de nitrate.

2) Le tartrate de plomb de formule $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Pb}$ qui précipite quand le tartrate n'est pas en excès a un produit de solubilité de $10^{-7,3}$. (Voir notre détermination du produit de solubilité chap. VIII).

Ce produit de solubilité assez grand ne permet pas de prévoir une fin de réaction nette, mais on sait que les dosages ampérométriques sont possibles même avec des composés relativement solubles.

Dosage ampérométrique de l'acide tartrique

Le dosage ampérométrique de l'acide tartrique par le plomb peut se faire de deux manières.

- a) Ajouter à un volume donné de la solution inconnue de tartrate, du nitrate de plomb de concentration connue.
- b) A un volume donné d'une solution connue de nitrate de plomb ajouter la solution de tartrate à doser.

Pour étudier l'allure de nos courbes ampérométriques nous avons opéré des titrages avec des solutions connues de sel de Seignette et de nitrate de plomb.

a) Précipitation du tartrate à doser par le nitrate de plomb
10 ml d'une solution contenant 2,8 gr/l. (M/100) de sel de Seignette et 10 gr/l. de KNO_3 comme électrolyte de base sont placés dans une cellule ampérométrique. La cellule se compose d'une électrode au calomel avec KCl M/100 reliée à la cuve de dosage par un pont d'agar agar. (Voir fig 6 a).

Le pH de la solution de tartrate est d'environ 5.

On ajoute à l'aide d'une microburette 0,1 ml par 0,1 ml une solution de nitrate de plomb 0,1 M de pH 3,5. Après chaque

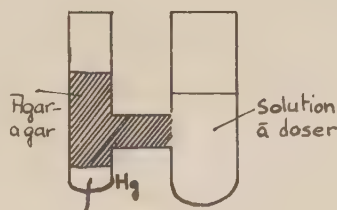


Fig. 6 a

addition on fait passer un courant d'azote qui a pour but de chasser l'oxygène et d'accélérer la précipitation. On laisse passer le courant d'azote durant 30 secondes. La mesure des microampères s'effectue à un potentiel fixe de -0,8 V. par rapport à l'électrode au calomel. Le potentiel de demi-onde se situe, dans les conditions de notre expérience, à -0,45 V. A - 0,8 V nous avons un palier très régulier qui assure la reproductibilité des mesures. (Polarographie du plomb cfl9)

Résultats

Comme le montre la courbe I de la figure 6b, le tartrate de plomb ne précipite pas immédiatement. Le précipité $\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ n'apparaît dans la cellule qu'au moment où nous atteignons le point A et la précipitation s'accroît jusqu'au point B qui peut être utilisé comme point de fin de réaction, bien que la précipitation continue encore après ce point jusqu'au moment où nous obtenons une droite. La droite OC représentée sur la

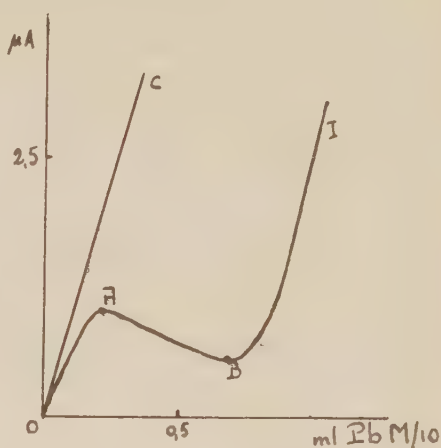
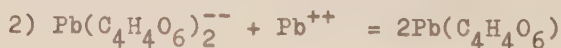
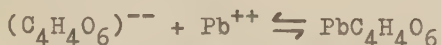


Figure 6b

figure 6b donne l'allure d'une courbe identique en l'absence de tartrate. Nous avons obtenu pour des concentrations $M/200$, $M/100$, et $M/50$ les points B suivants: 0,4 0,75 et 1,08 ml de nitrate de plomb $M/10$. Ces valeurs ne correspondent pas à un rapport stoechiométrique. L'allure de cette courbe s'explique par les équations:



Au début du dosage nous avons dans la solution un assez gros excès d'acide tartrique par rapport au tartrate insoluble, car le plomb est complexé sous forme $(C_4H_4O_6)_2Pb^{--}$ de l'équation 1 et maintenu en solution. Quand on a une teneur en plomb correspondant au point A, une partie du plomb complexé est transformé en tartrate de plomb insoluble (équation 2) On obtient donc une précipitation. Dès cet instant, pour chaque adjonction de nitrate de plomb, la concentration en plomb de la solution diminue jusqu'au point B qui correspond à une destruction quasi totale du complexe. Après le point B on constate que la précipitation ne cesse pas immédiatement, mais ce n'est plus qu'une question de solubilité du tartrate de plomb. Par adjonction de nitrate de plomb nous déplaçons vers la droite l'équilibre:



Nous avons établi une méthode de dosage de l'acide tartrique dans les bains de cuivre par ce procédé. (Chap VI)

b) Précipitation d'une quantité connue de plomb par la solution de tartrate à doser.

10 ml d'une solution renfermant du nitrate de plomb M/50 et du nitrate de potassium 0,1M comme électrolyte de base sont placés dans la cellule de dosage. On y ajoute, ml par ml la solution de tartrate préapablement ajustée au pH 5 par addition de NaOH. Pour l'étalonnage, nous avons pris trois concentrations de tartrate, soit M/33, M/50 et M/100. Les courbes I, II et III qui en résultent sont données à la figure 7. Elles ont été établies en tenant compte de la dilution. Les corrections sont faites de la façon suivante: Soit une solution de départ de 10 ml. Supposons qu'après avoir ajouté 5 ml de la solution de tartrate la déviation du galvanomètre soit de 80 Ma. Nous ne porterons pas sur notre diagramme 80 mais 120 Ma.

Résultats et discussion

La méthode b donne une courbe dont l'allure est beaucoup plus normale que celle obtenue par la méthode a. Par contre les points qui sur ces courbes marquent la fin de la titration sont beaucoup moins nets, surtout lorsque la concentration en tartrates est égale ou inférieure à $M/100$. (Courbe III fig.7)

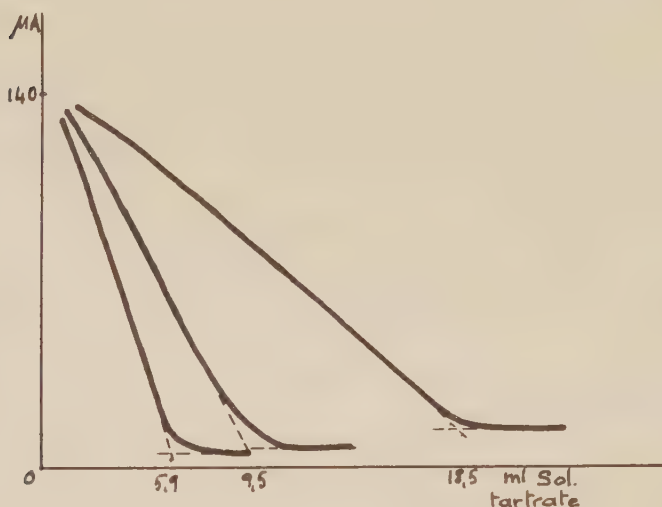


Figure 7

Voici quelques résultats obtenus par la méthode b avec des solutions de tartrates dont la concentration va de $M/33$ à $M/100$. (Tab.V). Dans la colonne de gauche, nous avons la concentration de la solution de tartrate et dans la colonne du milieu le nombre de ml de la dite solution qu'il a fallu ajouter à 10 ml de nitrate de plomb $M/50$ pour obtenir les points de fin de titration. Nous avons également fait figurer dans la colonne de droite le nombre de ml de solution de tartrate qu'il faudrait si le tartrate de plomb était rigou-

reusement insoluble. (Valeur théorique).

Conc.sol. tartrate	ml. de solution	Valeur théorique
M/33	5,9 6,1	6,6
M/50	9,5 9,5	10,0
M/100	18,7 18,5	20,0

Tableau V

Ces points de fin de réaction nous permettent d'établir une courbe de dosage qui n'est malheureusement pas une droite. La figure 8 représente cette courbe de dosage où figurent en ordonnée la concentration des solutions de tartrates (exprimée en gr/l. d'acide tartrique) et en abscisse les points de fin de réaction donnés par les courbes de la figure 7.

La courbe pleine est la ligne théorique que l'on devrait obtenir si le tartrate de plomb était complètement insoluble. Voir au chap.VIII le produit de solubilité.

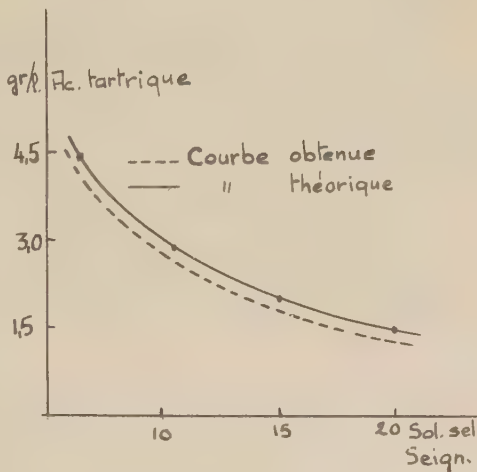


Figure 8

La courbe pointillée est la courbe expérimentale. On voit qu'elle s'écarte de la courbe théorique du fait de la solubilité du tartrate de plomb, que nous avons estimée dans les conditions où nous travaillons à 400 mg/l. Le calcul s'opère très facilement de la façon suivante :

Prenons la courbe II de la figure 7. Quand nous atteignons

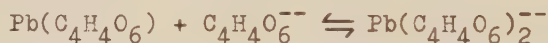
le palier de fin de réaction, la déviation du galvanomètre n'est pas nulle mais vaut $8\mu\text{a}$. Le volume de la solution est de 20ml. La hauteur du polarogramme pour une solution M/50 de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (4,14 gr/l de Pb^{++}) est de $140\mu\text{a}$.

La concentration de plomb qui reste en solution est de:

$$\frac{4,14 \cdot 8}{140} = 0,237 \text{ gr/l. de Pb}$$

237 mg de Pb représentent 410 mg de tartrate de plomb. Nous obtenons une solubilité de 410 mg/l. pour le tartrate de plomb.

Cette méthode n'est pas très recommandable si on considère les éléments en présence à la fin de la titration. En effet, à la fin du dosage nous avons dans la solution de force ionique assez élevée (0,2) du tartrate de plomb en présence d'un tartrate alcalin susceptible, en concentration suffisante, de redissoudre entièrement le tartrate de plomb sous forme du complexe : $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^{--}$



C'est ce qui explique les quantités relativement élevées de tartrate de plomb qui restent en solution à la fin du dosage.

VI

Essai d'application du dosage ampérométrique des tartrates aux bains de cuivre

Pour doser l'acide tartrique dans les bains de cuivre il faut éliminer les ions Cu^+ et CN^- . Nous avons essayé différents moyens.

a) Ebullition de l'échantillon dans l'acide nitrique dilué puis élimination du cuivre par électrolyse.

Cette méthode n'est pas applicable. Il n'est pas possible d'éliminer simultanément le cuivre et le cyanure car ce dernier, porté à ébullition en présence d'acide dilué, s'hydrolyse en donnant de l'acide formique et de l'ammoniaque, deux ions qui sont susceptibles de perturber le dosage. D'autre part l'électrolyse de l'acide tartrique le détruit dans de très fortes proportions.

b) Elimination des cyanures

Pour éliminer les cyanures nous avons eu recours au processus de distillation utilisé pour le dosage du cyanure total, c'est-à-dire que nous avons fait couler goutte à goutte dans de l'acide chlorhydrique concentré à ébullition la prise de bain à analyser. Les cyanures sont ainsi éliminés sans hydrolyse et le cuivre reste en solution sous forme de chlore complexe monovalent.

c) Elimination du cuivre

La solution dont nous avons chassé les cyanures

est traitée par du fer métallique en poudre. La réaction du Cu^+ avec le Fe^0 est instantanée et quantitative. Pour simplifier les équations nous désignons par Cu^+ le cuivre monovalent inclus dans un complexe chloré.



Le fer qui n'a pas réagi est éliminé avec le cuivre par décantation et filtration. Le fer bivalent qui a remplacé le cuivre dans la solution est oxydé en Fe^{+++} par quelques gouttes de HNO_3 concentré, puis éliminé par extraction avec un solvant organique.

Après quelques essais nous avons pris comme solvant, pour éliminer le fer, un mélange à parties égales d'acétate d'éthyle et d'acétate de butyle. Ce solvant est plus aisé à manier que l'ester chlorhydrique car il n'est pas nécessaire de le saturer de HCl . Il est possible en trois extractions d'abaisser la teneur en fer de la solution de 100 gr/l. à 2 mg/l. Une telle concentration est, dans les conditions où nous travaillons, 1000 fois inférieure à celle du plomb. Elle ne saurait donc gêner le dosage.

Le mode opératoire que nous avons finalement adopté est le suivant :

Mode opératoire:

Elimination du cyanure et du cuivre.

10 ml de bain sont placés dans une ampoule à robinet et écoulés goutte à goutte dans 5 ml de HCl concentré à ébullition. On laisse refroidir (60°) et ajoute 1 gr de fer pur en poudre. On porte le volume à 20 ml avec de l'eau distillée puis filtre 10 ml de cette solution sur filtre sec. Ces 10 ml sont portés à ébullition avec quelques gouttes de HNO_3 et concentrés à 5 ml. Cette solution chlorhydrique est placée dans une ampoule à robinet avec 15 ml de mélange d'acétate d'éthyle et d'acétate de butyle. On secoue énergiquement. La solution aqueuse perd sa couleur orange pour passer à une teinte jaune-vert, et le solvant doit prendre la même teinte.

Si tel n'est pas le cas on ajoute ml par ml du HCl concentré jusqu'au changement de teinte, sans quoi l'extraction n'est pas satisfaisante. On répète trois fois l'opération, puis la solution aqueuse est évaporée à sec sur bain-marie et reprise par l'eau distillée. On ajuste le pH, mesuré au papier universel, à environ 6 avec NaOH N/10 et porte le volume à 50 ml avec de l'eau distillée. La solution ainsi débarrassée du cuivre et du cyanure est prête pour le dosage.

Remarque: Nous avons vérifié sur un bain sans tartrate qu'en travaillant de cette manière la solution ne contient aucun anion susceptible de précipiter le plomb ou de le masquer au polarographe. La courbe expérimentale d'enrichissement en plomb d'une telle solution est en tous points semblable à celle qu'on obtient avec une solution 0,1 M de KNO_3 (voir figure 6 b).

Dosage du tartrate

Le dosage du tartrate tel qu'il est décrit au chapitre V n'a pas été possible. Les extrema A et B de la courbe (fig.6b) sont dus au fait que le tartrate de plomb ne précipite pas immédiatement. Cette précipitation, qui se produit de façon assez régulière quand l'électrolyte de base est du KNO_3 0,1 M est encore beaucoup moins satisfaisante avec notre solution dont la force ionique est deux fois plus élevée. La figure 9 représente 4 courbes obtenues avec 10 ml de solutions, préparées avec un bain d'électrolyse, dont les concentrations en acide tartrique sont :

I = 0 M, II = M/200, III = M/100, IV = M/50.

Ces courbes nous montrent que si le dosage ampérométrique du plomb n'est pas possible autour des points équivalents (0,5 1,0 et 2,0 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ il existe un certain rapport entre les parties rectilignes de ces courbes (A partir des points C.) En effet si nous cherchons le nombre de ml de Pb M/ 10 qu'il a fallu ajouter à nos solutions pour obtenir une dévia-

tion du polarographe de $80\mu\text{a}$ nous notons (Tableau VI):

Courbe	Conc. en tartrate	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ M/10
I	0 M	0,54 ml
II	M/200	1,20 ml
III	M/100	1,84 ml
IV	M/50	3,00 ml

Tableau VI

Ce tableau nous montre que bien que la précipitation du tartrate de plomb ne soit pas toujours la même, il existe un rapport entre la teneur en tartrate de la solution et la quantité de Pb qu'il faut ajouter pour obtenir une déviation déterminée du polarographe.

Ces considérations nous ont amené à doser au polarographe le plomb en excès par rapport aux quantités stoechiométriques.

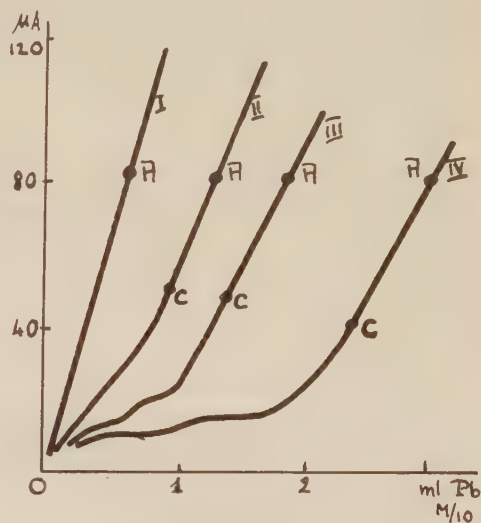


Figure 9

VII

Dosage polarographique indirect de l'acide tartrique.

Les courbes ampérométriques de la figure 9 nous montrent que pour 10 ml d'une solution de tartrate M/100 (courbe III) il faut environ 1,3 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pour atteindre la partie rigoureusement rectiligne de la courbe (Points C) alors qu'il en faut 2,4 pour une solution M/50 de tartrate . (Courbe IV). En ajoutant à notre solution de tartrate 5 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ M/10 nous serons sûrs d'être dans une région où la précipitation est pratiquement terminée, pour autant que la concentration des tartrates dans le bain ne dépasse pas M/5. (Voir limites de la méthode chap.VIIp.41). Nous basant sur ces considérations, nous avons pu établir une méthode dont nous donnons le mode opératoire.

Le bain contenant des quantités inconnues de tartrate est traité suivant le mode opératoire décrit au chapitre VI p.33. On prélève 20 ml de la solution, y ajoute 5 ml de nitrate de plomb M/10 et place le tout dans un cylindre de verre. Après avoir fait passer un courant d'azote pendant 5 minutes on laisse décanter le précipité, puis prélève de la solution qui surnage pour faire le polarogramme.

La figure 10 donne les polarogrammes obtenus avec des solutions renfermant des quantités variables d'acide tartrique, soit : (Fig.10)

I = 0 II = M/20 III = M/10 IV = M/6,6

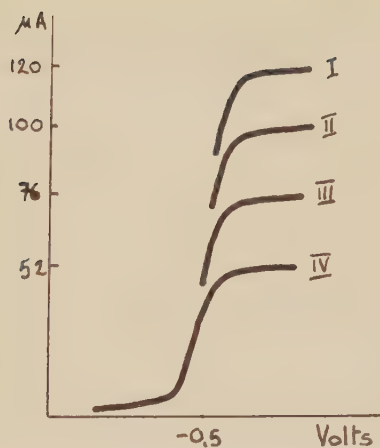


Figure 10

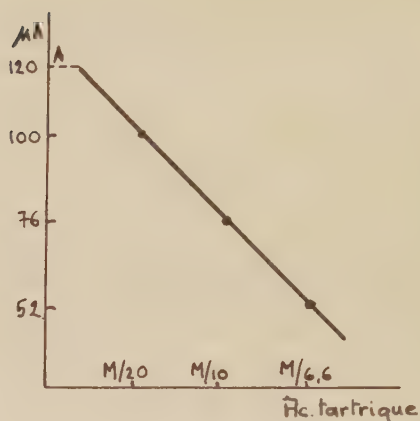


Figure 11

Si nous portons sur un diagramme, les quantités d'acide tartrique dans le bain en abscisse et la hauteur des sauts obtenus au polarogramme en ordonnée, nous obtenons la droite d'étalonnage de la figure 11.

Cette droite a été établie avec les valeurs données par le polarographe pour des bains dont la concentration en acide tartrique variait de 0 à M/6,6, ce qui dans la solution prête à l'analyse donne une concentration de 0 à M/66,6.

Conc. en tartrate	Hauteur du polarogramme
0	120,0 μ a
M/20	98,4 "
M/10	75,3 "
M/6,66	51,3 "

Tableau VII

Pour des teneurs en acide tartrique comprises entre M/40 et M/6,66 la courbe d'étalonnage est une droite. Comme les concentrations dans les bains sont de l'ordre de 25 gr/l. de sel de Seignette (0,1 M) cette droite convient parfaitement.

Courbe d'étalonnage et étalon

Pour établir la courbe d'étalonnage nous avons utilisé des résultats obtenus au cours d'essais s'étendant sur plusieurs mois. Les valeurs obtenues varient d'une fois à l'autre et ne sont donc pas reproductibles. Ceci provient des conditions d'appareillage. (hauteur du mercure, temps de goutte, damping...) Pour éliminer ces causes d'erreurs et rendre l'analyse indépendante des conditions expérimentales, nous avons recherché un étalon. La solution de nitrate de plomb au moyen de laquelle on précipite le tartrate de plomb se trouve, lors de la polarographie, à une concentration de M/50. 10 ml d'un bain sans tartrate, traités selon le mode opératoire décrit au chapitre V fourniront une solution étalon idéale; nous verrons que le point A ainsi obtenu (fig.12) ne correspond pas tout à fait à l'intersection de la droite de dosage avec l'ordonnée.

Dans le tableau VIII nous avons fait figurer les valeurs obtenues pour trois points de la droite. Ces trois points correspondent à des teneurs en acide tartrique dans le bain de : M/20, M/10 et M/6,66. Nous avons également les valeurs obtenues pour une teneur nulle, ce qui permet d'étalonner l'appareil. A côté de chaque valeur donnée par le polarographe figure la valeur corrigée en supposant le point 0 ramené à 120 μ a. Les chiffres qui figurent dans ce tableau indiquent en μ a la hauteur du saut du polarogramme du plomb pour des mesures faites à des époques différentes. Rappelons que la droite d'étalonnage est établie pour une hauteur de 120 μ a quand il n'y a pas de tartrate. Si lors de l'étalonnage (point 0 dans le tableau VIII) nous obtenons en l'absence de tartrate par exemple 155 μ a nous aurons à mul-

tiplier les résultats obtenus pour les autres points par $\frac{120}{155}$.
Les chiffres que nous obtiendrons ainsi seront directement applicables à notre droite.

Conc. en tartrate	0 (étalon)	M/20		M/10		M/6,66	
Hauteur des sauts μa	155,2	120	127,6	98,8	----	----	67,2 52,0
	155,2	"	125,2	96,8	----	----	68,8 53,2
	158,0	"	129,6	98,4	----	----	65,2 50,0
	136,0	"	112,0	98,8	88,0	77,6	----
	127,6	"	104,0	98,0	79,6	74,8	54,4 51,2
	124,9	"	100,0	96,0	77,2	74,0	52,0 49,6
	122,0	"	101,6	100,0	76,8	75,6	52,0 51,2
	146,0	"	119,2	98,0	90,0	74,0	61,2 50,4
	134,0	"	112,0	100,4	86,0	77,2	60,0 53,2

Tableau VIII

En résumé ce tableau nous donne comme valeurs moyennes:

M/20 98,4 μa (96 - 100)
M/10 75,3 " (74 - 77,6)
M/6,6 51,3 " (49,6 - 53,2)

Les valeurs entre parenthèses indiquent les maxima et minima obtenus pour chacun des points. Ce sont elles qui nous ont permis de calculer l'erreur qui est pour les différents points de 0,6 à 0,7 gr/l. d'acide tartrique C'est ainsi que pour un bain à teneur normale de 13,5 gr/l d'acide tartrique nous sommes assurés d'obtenir une valeur comprise entre 12,8 et 14,2 gr/l. Ces résultats ont été obtenus en effectuant le dosage sans prendre de précautions particulières. L'emploi de produits puriss et des soins minutieux permettent d'améliorer la précision comme nous avons pu nous en rendre compte en cherchant à établir la droite de dosage théorique. (Voir p 41).

Courbe de dosage réelle et courbe théorique

Il est possible de calculer, connaissant la hauteur du saut que donne le polarographe pour une solution M/50 de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, les hauteurs qu'on devrait obtenir après adjonction de quantités déterminées d'acide tartrique, si le tartrate de plomb était rigoureusement insoluble. Lors de mesures effectuées avec des produits de grande pureté nous avons établi une droite de dosage et l'avons comparée à la droite théorique. Le mode opératoire est le suivant:

A 10 ml de KNO_3 M/10 on ajoute successivement 0, 1, 2 puis 3 ml d'acide tartrique M/10, neutralise avec de la soude avant d'ajouter 5 ml de nitrate de plomb M/10. On porte le volume à 25ml après avoir incorporé à la solution 1 ml de rouge de méthyle pour supprimer les maxima. Chacune de ces solutions est placée dans une éprouvette dans laquelle on fait passer un courant d'azote. On laisse décanter le précipité et verse la solution qui surnage dans la cuve du polarographe.

Lors de cet essai nous avons obtenu les quatre hauteurs de sauts suivantes :

Ac. tartr. ml.	Hauteur mesurée μa	Hauteur théorique μa
0	120,0	120,0
1	99,6	96,0
2	75,6	72,0
3	51,2	48,0

Tableau IX

La hauteur théorique des sauts se calcule très facilement de la façon suivante :

Soit: a = hauteur du saut pour une teneur nulle en acide

tartrique. La solution contient 103,6 mg de plomb pour 25 ml. (M/50)

b = quantité de plomb exprimée en mg qui correspond à 1 ml. de tartrate de plomb M/10. Soit 20,7 mg.

n = Nombre de ml d'acide tartrique M/10 ajoutés.

x = hauteur théorique du saut pour différentes quantités d'acide tartrique.

$$\frac{120}{103,6} = \frac{x}{103,6 - n.20,7}$$

Nous obtenons de cette façon les valeurs qui figurent au tableau IX dans la colonne "Hauteur théorique".

La droite donnée par ces trois points est représentée sur la figure 12. La juxtaposition de la droite théorique et de la droite de dosage expérimentale nous montre que les sauts du polarographe sont un peu plus élevés que ce qu'ils seraient si le tartrate de plomb était rigoureusement insoluble. Cet écart nous permet de calculer la solubilité approximative du tartrate de plomb dans les conditions de notre expérience.

L'écart entre les sauts théoriques et les sauts obtenus est de 3,6 μ a. (Tableau IX). Si une concentration de plomb de 103,6 mg pour 25 ml donne un saut de 120 μ a, nous obtenons pour 3,6 μ a une teneur de 3 mg pour 25 ml. La quantité de plomb soluble est, d'après cet essai de 215 mg/l. Ces résultats concordent avec ce qu'il est possible de calculer à partir du produit de solubilité. (Voir chap. VIII).

Limites de la méthode:

Pour le dosage de l'acide tartrique dans les bains de cuivre la méthode convient parfaitement. Les teneurs dosées étant de l'ordre de 25 gr/l. de sel de Seignette donnent des points dans la partie centrale de la droite. Nous avons fait des essais avec des teneurs quatre fois moins

dres. Les résultats sont tout aussi satisfaisants. Si les te-
neurs étaient quatre fois plus élevées, il faudrait établir
une nouvelle droite de dosage en ajoutant davantage de plomb,
mais la méthode n'a, de ce côté, théoriquement pas de limite.

Il nous a semblé intéressant de rechercher quelle est
la quantité de tartrate qu'il faut ajouter à une solution de
nitrate de plomb M/50 pour obtenir un début de précipitation.
L'écart entre la droite de dosage théorique et la droite ex-
périmentale (fig.12) nous montre qu'il est en tous cas impos-
sible, étant donnée la solubilité du tartrate de plomb, de
doser de l'acide tartrique par cette méthode si sa concentra-
tion dans la solution prête à l'analyse est inférieure à 130
mg/l. Le calcul se fait à partir de l'écart de 3,6 a qui e-
xiste entre les deux droites.

Pratiquement, nous nous sommes aperçu qu'il fallait,
pour que la précipitation s'amorce, que la concentration en
acide tartrique soit d'environ 220mg/l.

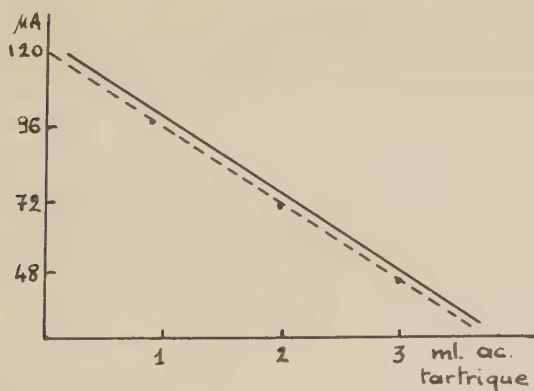


Figure 12

VIII

Détermination du produit de solubilité du tartrate de plomb.

Pour calculer le produit de solubilité du tartrate de plomb, il est nécessaire de connaître les constantes de dissociation de l'acide tartrique. Nous avons dû les déterminer, les valeurs données pour K_2 dans la littérature variant de $10^{-2,6}$ à $10^{-6,1}$, (16 17) suivant les auteurs.

Recherche des constantes de l'acide tartrique

Nous avons pris pour K_1 qui est donnée dans la littérature avec assez de précision 10^{-3} . (18). Nous avons déduit K_2 de la courbe de neutralisation de l'acide tartrique. Cette courbe est représentée à la figure 13.

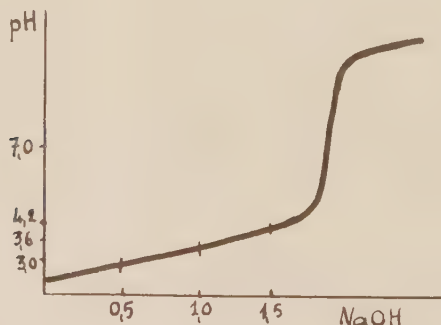


Figure 13

Pour calculer les constantes de l'acide tartrique nous avons utilisé les trois équations:

- | | |
|--|---|
| 1) $\text{pH} = \text{pK}_1$ | Si nous avons 0,5 M NaOH pour 1 M $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{--}$ |
| 2) $\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_1 + \frac{1}{2}\text{pK}_2$ | " " 1,0 " " 1 " |
| 3) $\text{pH} = \text{pK}_2$ | " " 1,5 " " 1 " |

La courbe de la figure 13 nous montre que nous avons pour les points 1, 2 et 3 les pH 3, 3,6 et 4,2 ce qui nous donne :

$$\text{pK}_2 = 4,2$$

Détermination du produit de solubilité.

Pour déterminer le produit de solubilité du tartrate de plomb, nous avons utilisé la méthode déjà appliquée par Mme Backmann (20) pour déterminer le produit de solubilité de la nickel nioxyde.

Principe

L'anion et le cation sont mis en solution en milieu suffisamment acide pour qu'il n'y ait aucun précipité. On neutralise progressivement la solution en mesurant le pH jusqu'au moment où le précipité commence à se former. La figure 14 donne l'aspect de cette neutralisation dans le cas du tartrate de plomb. L'essai qui a permis de déterminer la courbe de la figure 14 a été effectué dans les conditions suivantes: (Nous donnons les conditions au début de la mesure)

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{M}/50$. Acide tartrique $\text{M}/50$ 5 ml de HNO_3 $\text{M}/10$

Le volume est porté à 45 ml avec de l'eau distillée.

Nous donnons ci-après le mode opératoire que nous avons utilisé pour calculer le produit de solubilité.

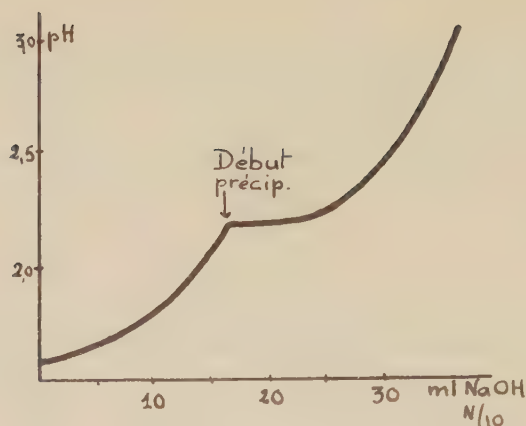


Figure 14

Mode opératoire pour la détermination du produit de solubilité du tartrate de plomb

a) 5 ml d'acide tartrique M/10 et 5 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ M/10 ont été dilués avec 5 ml de HNO_3 N/10 et de l'eau jusqu'au volume de 45 ml.

Après neutralisation par 5 ml de NaOH N/10 le précipité de tartrate de plomb apparaît. Le pH est de 2,2 et le volume de 50 ml.

b) L'essai a été répété avec une concentration différente de tartrate de plomb soit: 1 ml d'acide tartrique M/10 et 1 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ M/10 portés à 45 ml.

Il a fallu 4 ml de NaOH N/10 pour que le précipité apparaisse au pH 3. Le volume est alors de 49 ml.

Calcul du produit de solubilité

Avant de poser les équations utilisées pour calculer le produit de solubilité spécifions que nous désignons par R^{--} les ions $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{--}$, par RH^- les ions $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{H}^-$ et par RH_2 l'acide tartrique non dissocié.

Les termes $|$ désignent les concentrations et les termes $()$ les activités.

Nous disposons de trois équations pour calculer la concentration des ions R^{--} qui seuls interviennent dans le calcul du produit de solubilité.

$$1) \quad \frac{(H^+)^2(R^{--})}{K_1 K_2} = RH_2 \qquad 2) \quad \frac{(H^+) (RH^-)}{K_2} = (RH^-)$$

$$3) \quad RH_{2\text{ tot}} = |RH_2| + |RH^-| + |R^{--}|$$

Les équations 1 et 2 sont établies avec les activités et la formule 3 avec les concentrations. Pour passer de l'une à l'autre nous devons multiplier les concentrations par les facteurs d'activités calculés suivant la formule de Debye et Hucke :

$$- \log f = \frac{0,5. Z^2. \sqrt{I}}{1 + r.0,33.10^{-8}\sqrt{I}}$$

dans laquelle

Z représente la valence de l'ion considéré

I " la force ionique de la solution

r " le rayon ionique que nous avons pris = 1

En remplaçant dans l'équation 3 les termes RH_2 et RH^- par les termes de gauche des équations 1 et 2 nous obtenons :

$$4) \quad RH_{2\text{ tot}} = \frac{(H^+)^2 |R^{--}| f_R}{K_1 K_2} + \frac{(H^+) \cdot |R^{--}| f_R}{K_1 f_{RH}} + |R^{--}|$$

a) Pour l'essai (a) les valeurs des différents termes de l'équation 4 sont :

$R^{--} = 0,4$ calculé à partir d'une force ionique $= 0,05$

$RH^{-} = 0,8$ " " " " "

$(H^{+}) = 2,2$ mesuré

$K_1 = 10^{-3}$

$K_2 = 10^{-4,2}$

$RH_2 = 10^{-2}$
tot

ce qui nous donne pour $R^{--} = 3,3 \cdot 10^{-5}$

Le produit de solubilité nous est donné par l'équation:

$$5) \left[Pb^{++} \right]_{Pb} \cdot \left[R^{--} \right]_R = Ps \quad \left[Pb^{++} \right] = 10^{-2}$$
$$\int_{R^{--}} \text{ et } \int_{Pb^{++}} = 0,4$$

de laquelle nous tirons:

$$Ps = 5,3 \cdot 10^{-8} = 10^{-7,3}$$

b) L'essai (b) nous a donné pour les différents termes des équations 4 et 5 les valeurs :

$$\left[R^{--} \right] = 9,7 \cdot 10^{-5} \quad \int_{R^{--}} = 0,63$$

$$\underset{\text{tot}}{RH_2} = 2 \cdot 10^{-3} \quad \int_{RH^{-}} = 0,90$$

ce qui nous donne un produit de solubilité de

$$Ps = 8 \cdot 10^{-8} = 10^{-7,1}$$

Précision de la mesure

La mesure qui présente le plus grand risque d'erreur est sans conteste celle du pH, mais nous pouvons admettre qu'elle ne dépasse pas $\pm 0,1$.

Si dans l'essai (a) nous remplaçons la valeur du pH qui est de 2,2 par 2,1 ou 2,3 nous obtenons comme produit de solubilité:

$$\text{pH} = 2,3 \quad \text{Ps} = 8,0 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 2,2 \quad \text{Ps} = 5,3 \cdot 10^{-8}$$

$$\text{pH} = 2,1 \quad \text{Ps} = 3,4 \cdot 10^{-8}$$

Nous pouvons donc admettre que le produit de solubilité est:

$$\text{Ps} = 5,3 \begin{matrix} +2,7 \\ -1,9 \end{matrix} \cdot 10^{-8}$$

Calcul de la solubilité théorique du tartrate de plomb dans les conditions de l'analyse :

Pour déterminer la quantité de tartrate de plomb soluble nous devons tenir compte du pH. L'acide tartrique ne se trouve en effet pas entièrement sous forme R^{--} mais contient une certaine proportion de RH^- et RH_2 qui n'interviennent pas dans la précipitation du tartrate de plomb. Nous devons donc déterminer la proportion de RH^- et RH_2 qui existent par rapport à R^{--} en tenant compte des facteurs suivants:

Le produit de solubilité est de $10^{-7,3}$.

La force ionique des solutions que nous passons au polarographe est de 0,14 et les facteurs d'activité sont 0,2 pour les ions bivalents et 0,7 pour les ions monovalents.

Le pH des solutions est de 3,2.

Les équations sont les suivantes :

- 1) $(\text{Pb}^{++}).(\text{R}^{--}) = 10^{-7,3} \quad |\text{Pb}^{++}| = 10^{-2} \text{ pour un point milieu de la droite d'éta- lonnage.}$
- 2) $(\text{RH}_2) = \frac{(\text{H}^+)^2.(\text{R}^{--})}{K_1 K_2}$
- 3) $(\text{RH}^-) = \frac{(\text{H}^+).(\text{R}^{--})}{K_2}$

Les équations 2 et 3 nous permettent de connaître la somme:

$\text{RH}_2 + \text{RH}^-$ en fonction de R^{--} .

$$|\text{R}^{--}| = 4 \left[|\text{RH}_2| + |\text{RH}^-| \right]$$

L'équation 1 nous donne : $R^{--} = 1,25.10^{-4}$

La quantité totale d'acide tartrique non précipité est donc de $5.R^{--}$ soit: $6,25.10^{-4}$, ce qui correspond à 225 mg/l. de tartrate de plomb non précipité. Cette solubilité théorique du tartrate de plomb cadre avec les valeurs mesurées dans la pratique et qui sont de 215 mg/l.

Résumé

Nous nous étions proposé d'étudier les différentes méthodes d'analyses applicables au dosage des constituants des bains de cuivre.

Après une étude critique des différentes méthodes utilisées actuellement pour le dosage du cyanure, du cuivre et des carbonates nous avons mis au point une méthode polarographique de dosage de l'acide tartrique.

Nous avons recherché un dosage ampérométrique de l'acide tartrique basé sur la précipitation du tartrate de plomb, dosage qu'il n'a pas été possible d'appliquer aux bains de cuivre. Le dosage polarographique, basé comme le dosage ampérométrique sur la précipitation du tartrate de plomb, s'est révélé tout à fait possible et permet de doser l'acide tartrique dans les bains avec une précision de $\pm 4\%$. La méthode peut s'appliquer encore plus facilement au dosage de l'acide tartrique sous diverses formes et en particulier sous forme de tartrate.

La précipitation incomplète du tartrate de plomb nous a amené à en calculer le produit de solubilité qui est de $10^{-7,3}$.

Bibliographie

- 1 Trans. Electrochem. Soc. LXXX 355 1941
 - 2 " " " LXVIII 471 1935
 - 3 Metal Ind. XXV 559 617 1937
 - 4 Charlot Analyse minérale quantitative.
 - 5 Z. anal. Chem. 123 385
 - 6 Fr. 42 p 77
 - 7 Charlot Méthodes d'analyses des réactions en solutions.
 - 8 Trans.Electrochem.Soc. LXXVII p 77
 - 9 Salauze Traité de galvanoplastie p.400
 - 10 C.A 1954 1201
 - 11 C.A 1953 9215
 - 12 Trans. Electrochem. Soc. LXVIII 47 1925
 - 13 J.Chem.Soc.London 1929 690
 - 14 Z. anorg. Chemie XLI 359
 - 15 Trans.Electrochem.Soc. LXXX 349
 - 16 Z. Phys.Chem. 1924 110 109
 - 17 J. Chem. Soc. London 1915 107 826
 - 18 " " " 1934 1836
 - 19 Kohltoff and Lingane: Polarography
 - 20 Thèse Mme Bachmann No 1241
-

